



## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **08059832 A**(43) Date of publication of application: **05.03.96**

(51) Int. Cl

**C08G 73/10**  
**C08L 79/08**  
**C09D179/08**

(21) Application number: **05292513**(22) Date of filing: **29.10.93**(71) Applicant: **HITACHI LTD HITACHI CHEM CO LTD**

(72) Inventor: **OKABE YOSHIKI**  
**ISHIDA MINA**  
**MIWA TAKAO**  
**TAKAHASHI AKIO**  
**HORIE KAZUYUKI**  
**YAMASHITA TAKASHI**

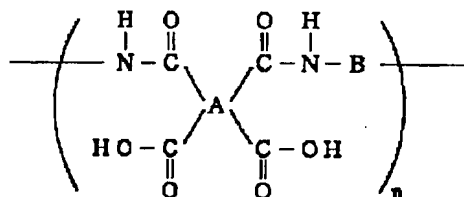
(54) **WATER-SOLUBLE POLYAMIC ACID SALT,  
 POLYAMIDE PRECURSOR VARNISH, AND  
 POLYIMIDE AND ITS USE**

(57) Abstract:

**PURPOSE:** To provide a polyimide precursor varnish using water, which is favorable for the global environment, as the solvent, a novel polyamic acid salt for producing the same, and an electrically insulating polyimide resin compsn. obtd. from the same.

**CONSTITUTION:** A water-sol. polyamic acid salt is obtd. by reacting a polyamic acid of the formula (wherein A and B are each arom.; and n is 17-2920) with at least one amine deriv. selected from among 2-methylaminodiethanol, dimethyl-3-butanone, diethylaminoacetone, N-ethylaminodiethanol, N-methylaminoethanol, 2,2-aminodiethanol, 3-diethylamino-1-propanol, and aminocyclohexane. An odorless water-sol. polyimide precursor varnish is formed from 1-60wt.% the polyamic acid salt and 99-40wt.% water as the solvent.

COPYRIGHT: (C)1996,JPO



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-59832

(43) 公開日 平成8年(1996)3月5日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 G 73/10	NTF			
C 0 8 L 79/08	LRD			
C 0 9 D 179/08	PLX			

審査請求 未請求 請求項の数 5 F D (全 7 頁)

(21) 出願番号	特願平5-292513	(71) 出願人	000005108 株式会社日立製作所 東京都千代田区神田駿河台四丁目6番地
(22) 出願日	平成5年(1993)10月29日	(71) 出願人	000004455 日立化成工業株式会社 東京都新宿区西新宿2丁目1番1号
		(72) 発明者	岡部 義昭 茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株 式会社日立製作所日立研究所内
		(72) 発明者	石田 美奈 茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株 式会社日立製作所日立研究所内
		(74) 代理人	弁理士 中本 宏

最終頁に続く

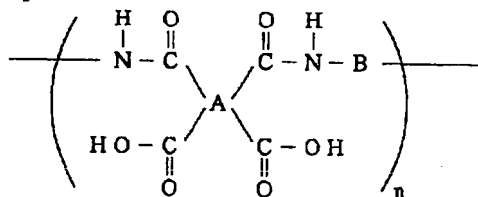
(54) 【発明の名称】 水溶性ポリアミド酸塩とポリイミド前駆体ワニス及びポリイミドとその用途

(57) 【要約】

【目的】 地球環境に好ましい水を溶媒とするポリイミド前駆体ワニス及びその製造に用いる新規ポリアミド酸塩とそれより得られる電気絶縁性ポリイミド樹脂組成物を提供する。

【構成】 一般式(化1)、

【化1】



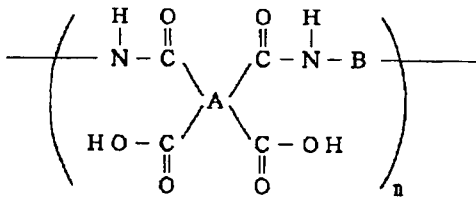
(式中、AとBは芳香族基、nは17~2920を示す)で表されるポリアミド酸と、2-メチルアミノジエタノール、ジメチル-3-ブタノン、ジエチルアミノアセトン、N-エチルアミノジエタノール、N-メチルアミノエタノール、2,2-アミノジエタノール、3-ジエチルアミノ-1-プロパノール、アミノ-シクロヘキサンから選ばれた一種以上のアミン誘導体との反応生

成物からなる水溶性ポリアミド酸塩、及び該アミド酸塩1~60wt%と、溶媒の水を99~40wt%とからなる無臭水溶性ポリイミド前駆体ワニスとしたものである。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式(化1)、

【化1】



(式中、AとBは芳香族基、nは17~2920を示す)で表されるポリアミド酸と、2-メチルアミノジエタノール、ジメチル-3-ブタノン、ジエチルアミノアセトン、N-エチルアミノジエタノール、N-メチルアミノエタノール、2, 2-アミノジエタノール、3-ジエチルアミノ-1-プロパノール、アミノ-シクロヘキサンから選ばれた一種以上のアミン化合物との反応生成物からなる水溶性ポリアミド酸塩。

【請求項2】 請求項1記載の水溶性ポリアミド酸塩を1~60wt%と溶媒の水を99~40wt%とからなる無臭水溶性ポリイミド前駆体ワニス。

【請求項3】 請求項2記載の無臭水溶性ポリイミド前駆体ワニスを加熱イミド化して得たポリイミド樹脂組成物。

【請求項4】 請求項3記載のポリイミド樹脂組成物からなる電気絶縁材料。

【請求項5】 請求項4記載の電気絶縁材料で絶縁層を形成した電子装置。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、新規な水溶性ポリアミド酸塩と地球環境に優しい無臭の水溶性ポリイミド前駆体ワニス、及びこれをイミド化して得たマルチチップモジュール、薄膜磁気ヘッド、半導体装置などの電子装置の絶縁層として好適なポリイミドと、これを絶縁層に用いた電子装置に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 ポリイミドは耐熱性、耐薬品性に優れた樹脂として知られており、その使用量は増加傾向にある。一般にポリイミドは、テトラカルボン酸二無水物又はその誘導体とジアミンをN, N-ジメチルアセトアミド(略号: DAMc)、N-メチル-2-ピロリドン(略号: NMP)、N, N-ジメチルホルムアミド(略号: DMF)などの極性溶媒中で反応させて、高分子量のポリアミド酸ワニスを生成し、これをスピコート等で塗布後熱イミド化して得ている。しかし、熱イミド化時塗布したワニスに含まれる約85wt%以上の極性溶媒が蒸発し大気中に放出される。使用量が増加している現在、地球環境面からポリイミド前駆体ワニスに極性溶媒を使用することは好ましくなく、その改善が求められていた。

【0003】 また、極性溶媒を使用しないポリイミド系ワニスとして代表的な次のもの等が知られている。

① ポリアミド酸塩と溶媒の水からなるポリイミド前駆体ワニスは、T.Yamashita, H.Higuchi, K.Horie, and I.Mita, Proceedings of the International Symposium on "Polymers for Microelectronics-Science and Technology-" (PME' 89), Tokyo, Japan, October 29 to November 2, (1989)に記載されている。これはポリアミド酸のカルボキシル基とアミンからポリアミド酸塩を作り、水溶化を可能にしたものである。この方法で水溶性のポリイミド前駆体ワニスは得られるが、使用しているアミンのトリエチルアミンは極めて強いアンモニア臭のある液体として知られている。そのため上記の水溶性ワニスは、配合時や塗布時、特に熱イミド化時にトリエチルアミンが蒸発し強い悪臭を発生するので、作業環境上好ましくなく実用化は不可能であった。

【0004】 ② 特公平3-15659号公報には、1, 2, 3, 5-トリカルボキシ-ベンチル酢酸又はその無水物とジアミンとの生成物であるポリアミド酸とアンモニア又は有機塩基化合物からポリアミド酸塩を作り、水溶性化した水溶性樹脂の製造方法が記載されている。アンモニアを用いた場合は臭気と毒性が問題になる。一方、有機塩基化合物は臭気その他、アミン添加により加水分解を生じ、主鎖の切断が起こって、ワニス粘度が低下する問題があった。ワニス粘度が低下するとポリイミドの機械的強度が低下する。つまりポリアミド酸塩法によって水溶性ポリイミド前駆体ワニスの実用化を図るには、ワニスの低毒化、無臭化及びワニスの保存安定性が課題となっていた。

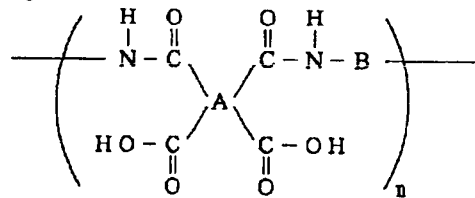
## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】 そこで、本発明は、上記従来技術の問題点を解決し、機械的強度やワニスの保存安定性に優れた地球環境上からも好ましい無臭水溶性ポリイミド前駆体ワニスと、それを得るための新規なポリアミド酸塩、及びそれをイミド化したポリイミド樹脂組成物とそれの用途を提供することを課題とする。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】 上記課題を解決するために、本発明では、一般式(化1)、

【化1】



(式中、AとBは芳香族基、nは17~2920を示す)で表されるポリアミド酸と、2-メチルアミノジエタノール、ジメチル-3-ブタノン、ジエチルアミノアセトン、N-エチルアミノジエタノール、N-メチル

3

アミノエタノール、2, 2-アミノジエタノール、3-ジエチルアミノ-1-プロパノール、アミノ-シクロヘキサンから選ばれた一種以上のアミン化合物との反応生成物からなる水溶性ポリアミド酸塩としたものである。

【0007】また、本発明は、上記の水溶性ポリアミド酸塩を1~60wt%と、溶媒の水を99~40wt%とからなる無臭水溶性ポリイミド前駆体ワニスとしたものである。また、上記他の課題を解決するために、本発明では、上記の無臭水溶性ポリイミド前駆体ワニスを加熱イミド化して得たポリイミド樹脂組成物としたものであり、このポリイミド樹脂組成物は電気絶縁材料として好適に使用でき、これで電子装置の絶縁層を形成できる。

【0008】次に、本発明を詳細に説明する。まず、ポリアミド酸塩を得るための化1のポリアミド酸の製法を述べる。ポリアミド酸は、Polymer Sci., A-1, 3, 1375 (1965)に記載されているように等モルのテトラカルボン酸二無水物とジアミンをDMAc、NMPなどの極性溶媒中で攪拌重合させて得る方法が最も工業化には適している。ここで得たポリアミド酸を水中に投入攪拌して、DMAc、NMPなどの極性溶媒を除去した後、乾燥してポリアミド酸を得た。このポリアミド酸を水中で0.5~2倍モルのアミンと反応させてポリアミド酸塩を作り、無臭の水溶性ポリイミド前駆体ワニスを作成した。二種類以上のポリアミド酸を用いても無臭の水溶性ポリイミド前駆体ワニスは可能である。

【0009】ポリアミド酸合成に必要なテトラカルボン酸二無水物としてはベンゾフェノン-3, 3', 4, 4'-テトラカルボン酸二無水物、ジフェニルスルホン-3, 3', 4, 4'-テトラカルボン酸二無水物、2, 2-ビス(4-無水フタル酸)プロパン、オキシビス(4-無水フタル酸)、4, 4'- (ヘキサフルオロイソプロピリデン)フタル酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、3, 3'', 4, 4''-p-ターフェニルテトラカルボン酸二無水物、ジフェニルエーテル-3, 3', 4, 4'-テトラカルボン酸二無水物、ピロメリット酸二無水物、トリフルオロメチルピロメリット酸二無水物、ビス(トリフルオロメチル)ピロメリット酸二無水物等がある。

【0010】一方、ジアミンとしては、o-トリジン、p-フェニレンジアミン、2, 4-ジアミノジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノジフェニルスルファイド、4, 4'-ジアミノターフェニル、4, 4''-ジアミノジシクロヘキシルメタン、1, 5-ジアミノナフタレン、4, 4'-ビス(p-アミノフェノキシ)ビフェニル、4, 4'-ビス(m-アミノフェノキシ)ジフェニルスルホン、2, 2-ビス(4-(p-アミノフェノキシ)フェニル)プロパン、3, 3'-

4

ジメチル-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、2, 7-ジアミノフルオレン、アセトグアナミン、3, 3'-ジメトキシベンジジン、m-フェニレンジアミン、2, 2-ビス(4-(p-アミノフェノキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2, 6-ジアミノアントラキノ-1, 4-ジアミノデュレン、2, 6-アミノトルエン、2, 5-ジアミノピリジン、2, 6-ジアミノピリジン、2, 5-ジアミノトルエン、2, 3-ジアミノピリジン、3, 4-ジアミノピリジン、4, 4'-ジアミノベンゾフェノン、4, 4'-ビス(p-アミノフェノキシ)ジフェニルスルホン、ベンゾグアナミン、2, 7-ジアミノナフタレン、3, 4-ジアミノトルエン、m-キシレンジアミン、p-キシレンジアミン、4, 4'-ジチオジアニリン、o-フェニレンジアミン、4, 4'-メチレンビス(2-メチルシクロヘキシルアミン)などがある。

【0011】ポリアミド酸合成に用いる極性溶媒としてはNMP, DMF, DMAc等があり、一種類又は二種類以上混合したものを用いても良い。ポリアミド酸の分子量はポリイミドの強度に関連するのでGPC(ゲルパーミエーションクロマトグラフィ)測定による数平均分子量(ポリスチレン換算値)は15000~100000が好ましい。15000以下ではポリイミドの強度が不十分で、100000以上ではワニス粘度が高くなり好ましくない。

【0012】ポリアミド酸と塩を造るアミン化合物としては、2-メチルアミノジエタノール、ジメチル-3-ブタノン、ジエチルアミノアセトン、N-エチルアミノジエタノール、N-メチルアミノエタノール、2, 2-アミノジエタノール、3-ジエチルアミノ-1-プロパノール、アミノ-シクロヘキサンであるが、一種類又は二種類以上混合して用いても良い。これらは使用前に窒素雰囲気下蒸留精製したものが安定性の点から好ましい。

【0013】上記以外の次に示すアミンを用いて水溶性ポリイミド前駆体ワニスを作成した場合、溶解性が低い、ワニス粘度が高い、ワニス粘度の保存安定性が劣る、悪臭が激しい等好ましくない。それらのアミンとしては、メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、ブチルアミン、ピリジン、トリエタノールアミン、ジエタノールアミン、モノエタノールアミン、N-メチルモルホリン、モルホリン、ピペラジン、ピコリン、ジエチレンジアミン、ジエチルアミン、2-ジエチルアミノエチル-メタクリレート等である。本発明のポリイミド前駆体ワニスのワニス濃度(樹脂分濃度)は60~1wt%が好ましい。60wt%以上ではワニス粘度が著しく増加し、作業性に問題がある。1wt%以下では得られるポリイミド膜にピンホールが発生しやすくなるので好ましくない。

【0014】これら本発明のポリイミド前駆体ワニスを

スピンコートして窒素ガス雰囲気下温風乾燥機で次の加熱条件でポリイミドを得た。室温から昇温を開始し（昇温速度2℃/分）50℃/30分、次いで100℃/30分、200℃/30分、350℃/30分した後、除冷した。又、本発明のポリイミド酸塩は溶解性に優れるのでワニスの高濃度化が可能である。そのため段差被覆性能即ち平坦化特性に優れる。

#### 【0015】

【作用】本発明のポリイミド酸塩から得られる無臭性水溶性ポリイミド前駆体ワニスは、溶媒が水のため熱イミド化時溶媒が大量に大気中に放出されても無害で匂わない。ワニス粘度の経時変化が少なく保存安定性に優れる。従って、地球環境上好ましいポリイミド前駆体ワニスで、そのポリイミドは耐熱性、機械的強度共極性溶媒を用いたこれまでのポリイミド前駆体ワニスと同等の値を示す。

#### 【0016】

【実施例】以下、実施例により本発明を具体的に詳細に説明する。

#### 実施例1

##### （1）ポリイミド酸の合成

ポリイミド酸の合成は、温度計、窒素吹き込み管、塩化カルシウム管、攪拌装置を付けたフラスコを窒素置換した後、反応溶媒であるNMPを85wt%、ジアミンを投入攪拌する（実施例、比較例ではポリイミド酸の合成はNMPで行なった）。ジアミンが完全に溶解した後、テトラカルボン酸二無水物を加えた。ジアミンとテトラカルボン酸二無水物の配合量は合わせて15wt%で等モルである。

【0017】反応温度は室温、攪拌速度は100～200rpmで行なった。反応開始後発熱する系では水冷した。反応時間は8時間とした。それ以前にワニス粘度が上昇（ポリイミド酸の分子量が増大）して、攪拌棒からみつく状態（ワイゼンベルグ硬化の発現）になった時は、その時点で反応を終了させた。また、8時間以上反応させてもワニス粘度が50Poise（25℃で）以下の系は、更に1日以上反応させた。反応後のワニス粘度が500Poise以上のものは、分子量が大き過ぎるので、70～90℃に加熱してポリイミド酸の加水分解反応を行い、分子量を低下させてワニス粘度を100Poise程度に調整した。

【0018】その後ワニスを水中に投入強制攪拌して、ポリイミド酸を粉砕しポリイミド酸に含まれる反応溶媒を抽出、除去した。濾別した後、60℃の温水に粉砕したポリイミド酸を再度加えて、温水を数回変えながら8時間洗浄しポリイミド酸の中から反応溶媒を完全に除去した。これを真空乾燥機（40℃/0.1mmHg）で36時間乾燥し水分を除去し、乾燥ポリイミド酸を得

た。

【0019】（2）ポリイミド前駆体ワニスの作成  
上記乾燥したポリイミド酸に本発明のアミン化合物及び溶媒の水を加え5時間攪拌してポリイミド酸塩の水溶液を得た。その後、5μmのメンブランフィルタを用いて加圧濾過を行い本発明のポリイミド前駆体ワニスを得た。

##### （3）ポリイミドの作成

上記ワニスを4インチシリコンウエハ上にスピンコートして前記した条件で熱イミド化してポリイミドを得た。

【0020】このフィルムから熱分解温度、熱膨張係数（α）、破断伸び等を測定した。次にそれらの測定方法を示す。

##### ① ワニス粘度

室温（25℃）で回転粘度計（東京精密社製、E型）を用いて測定した。

##### ② ポリイミドの熱膨張係数

ポリイミドフィルム（膜厚15～20μm）を熱物性試験機（真空理工社製、TMA-3000型）にセットし、昇温速度5℃/分、膜厚1μm当たり加重1gで引っ張りモードでフィルムの伸びを測定した。伸び-温度曲線において100～200℃の伸び率より熱膨張係数を算出した。

##### 【0021】③ ポリイミドの熱分解温度

ポリイミドフィルムを熱天秤（真空理工社製、TGD-3000型）にセットし、ポリイミドに含まれる水分、未反応ポリイミド酸の開環による縮合水等を除去した後、昇温速度5℃/分で加熱したときの重量変化を測定し、重量減少率が3%に達したときの温度を熱分解温度とした。

##### ④ ポリイミドフィルムの破断伸び

幅10mm長さ70mmに揃えたポリイミドフィルムをオートグラフ（島津社製、DSS-5000型）で引っ張りその強度を測定した。引っ張り速度5mm/分、測定距離は40mmである。

##### 【0022】⑤ 保存安定性

ポリイミド前駆体ワニスをクリーンルーム（25℃、60%RH）内に放置しそのワニス粘度の変化から保存安定性を評価した。1ヶ月放置で±20%以内のワニス粘度の変化を目標とした。表1に、実施例で作成したポリイミド前駆体ワニスの粘度、ワニス濃度、該ワニスを熱イミド化したポリイミドの特性を示す。表1において、No. A～Lは本発明の実施例であり、比較のために本発明以外の例をNo. a～dとして示す。表2、表3には表1で用いたテトラカルボン酸二無水物、ジアミン、アミンの名称と略号を示す。

##### 【0023】

##### 【表1】

表 1

No	ポリアミド酸	アミン	ワニス濃度 (wt %)	1粘度 (cP)	$\alpha$	熱分解温度 (°C)	破断伸び (%)	2粘度 (cP)
A	BPDA/DDE	A-1	20	96	4.0	422	26	106
B	"	"	40	9600	4.2	433	26	9990
C	BPDA/PDA	A-2	20	110	1.0	439	18	120
D	"	"	40	12100	1.8	432	16	12990
E	TPDA/DDE	A-3	20	100	2.2	421	25	110
F	"	"	40	9600	2.4	430	23	9650
G	BPDA/APPS	A-4	20	99	4.0	412	19	109
H	"	"	40	9985	4.0	423	20	11000
I	PMDA/APPS	A-5	20	105	4.2	422	20	119
J	"	"	40	9993	4.1	419	20	11200
K	PMDA/DDE	A-6	20	98	4.2	395	26	109
L	BTDA/DDE	"	40	10050	4.3	392	25	11200
a	PMDA/DDE	B-1	20	96	4.0	423	36	32
b	BTDA/DDE	B-2	20	溶 解 し な い				
c	BPDA/PDA	"	20	"				
d	"	B-3	"	9850	4.3	412	19	14100

注) 1粘度=作成直後、2粘度=一ヶ月放置後、 $\alpha$ =熱膨張係数 ( $\times 10^{-5}/^{\circ}\text{C}$ )

【0024】

【表2】

表2 ポリアミド酸合成の原料と略号

原 料	略 号
ピロメリット酸二無水物	PMDA
ベンゾフェノン-3, 3', 4, 4'-テトラカルボン酸二無水物	BTDA
3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物	BPDA
3, 3', 4, 4'-p-ターフェニルテトラカルボン酸二無水物	TPDA
p-フェニレンジアミン	PDA
4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル	DDE
4, 4'-ビス(p-アミノフェノキシ)ジフェニルスルホン	APPS

【0025】

【表3】

表3 アミン化合物と略号

アミン化合物	略号
2-メチルアミノジエタノール	A-1
ジメチル-3-ブタノン	A-2
N-エチルアミノジエタノール	A-3
N-メチルアミノエタノール	A-4
2, 2-アミノジエタノール	A-5
3-ジエチルアミノ-1-プロパノール	A-6
トリエチルアミン	B-1
2-ジエチルアミノエチル-メタクリレート	B-2
ジエタノールアミン	B-3

【0026】表1において、No. K、Lは二種類のポリアミド酸を等モル混合したものをを用いた。表1に示すように、本発明のものは、優れた値を示し、特にワニス粘度の変化が±20%以内でワニスの保存安定性に優れている。合成時や熱イミド化時に臭いは感じられなかった。また、ワニス濃度40wt%のワニスも、ワニス粘度は増加したが、保存安定性は良好であり、他の特性、臭気もワニス濃度20wt%のものと同等であった。

【0027】一方、比較のためにアミン化合物としてトリエチルアミン(B-1)を用いたNo. aでは、特性は本発明のものと同等であったが、ワニス粘度の低下が激しく、保存安定性に劣り、且つ臭気がひどく工場での量産は不可能である。また、アミン化合物として2-ジエチルアミノエチル-メタクリレート(B-2)を用いたNo. b、cでは、完全に溶解せずワニスにならなかった。さらに、ジエタノールアミン(B-3)を用いたNo. dでは、特性は本発明と同等であったが、ワニス粘度の増加が大きく、保存安定性に劣った。

#### 【0028】実施例2

次に本発明の無臭水溶性ポリイミド前駆体ワニスからなるポリイミドを用いた電子装置の製法について説明する。図1にLSIの多層配線部の断面模式図を示す。シリコンウエハ1上の熱酸化膜2にはアルミニウム配線3が形成されており、該配線3の層間絶縁層膜にはポリイミドの絶縁薄膜4が形成されている。該配線薄膜4には前記本発明のワニスをスピンコート法で形成し、加熱縮合することより配線3の段差が緩和されて平坦化され、高信頼性の配線構造を得ることができる。極性溶媒を用

いた従来のポリイミド前駆体ワニスと同等のものが得られた。

#### 【0029】実施例3

図2に薄膜磁気ヘッドの断面模式図を示す。下部アルミナ5の上には下部磁性体6及びギャップアルミナ7が形成されている。第一導体コイル8及び第二導体コイル10は層間絶縁膜9によって絶縁されている。そして最外層には上部磁性体11が設けられている。上記層間絶縁膜9を前記本発明のワニスをスピンコート法で形成することにより導体コイル8、10により形成される層間絶縁膜9の段差を大幅に緩和することができる。従来の層間絶縁層の形成方法は、厚塗りした後エッチバックを行って必要な膜厚に加工していたが、本発明のワニスは高濃度化が可能なので、エッチバック量が従来の半分以下になり、製造工程を短縮できる。極性溶媒を用いた従来のポリイミド前駆体ワニスと同等のものが得られた。

#### 【0030】実施例4

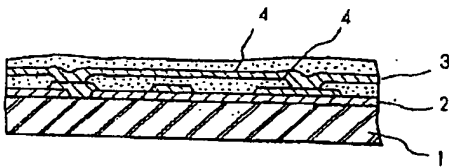
図3にマルチチップモジュールの断面模式図を示す。シリコンウエハ1の熱酸化膜2上には銅配線14が形成され、絶縁薄膜4を介して銅配線14'が形成されている。銅配線14には薄膜電極(Pb/Sn)16を介してハンダボール(BLM: Ball Limiting Metallization)電極17が設けられている。本発明のワニスから得たポリイミドを用いて絶縁膜4を形成すると、銅配線14により生ずる絶縁薄膜の段差を平坦化することができるので、高信頼性の配線構造を与える。上記実施例から明らかなように、本発明の無臭水溶性ポリイミド前駆体ワニスは耐加水分解性に優れ、熱イミド化により得られ

るポリイミドの耐熱性や機械的強度に優れていることが明らかである。

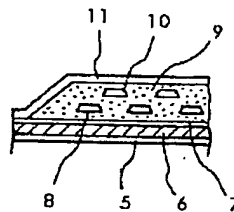
# 【0031】

【発明の効果】本発明の新規な水溶性ポリアミド酸塩から得た無臭性水溶性ポリイミド前駆体ワニスは溶媒に水を用いているため環境に優しく、且つ優れたポリイミドを容易に得ることが出来る。保存安定性も優れている。上記ポリイミドは半導体素子のパッシベーション膜、バッファークコート膜、α線遮蔽膜、薄膜磁気ヘッド、マルチチップモジュール、LSI等の絶縁層に用いることが出来る。

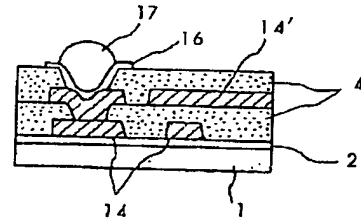
【図1】



【図2】



【図3】



## 【図面の簡単な説明】

【図1】LSIの多層配線部の断面模式図。

【図2】薄膜磁気ヘッドの断面模式図。

【図3】マルチチップモジュールの断面模式図。

## 【符号の説明】

1…シリコンウエハ、2…熱酸化膜、3…アルミニウム配線、4…絶縁薄膜、5…下部アルミナ、6…下部磁性体、7…ギャップアルミナ、8…第一導体コイル、9…層間絶縁膜、10…第二導体コイル、11…上部磁性体、14…銅配線、16…薄膜電極 (Pb/Sn)、17…ハンダボール電極。

フロントページの続き

(72)発明者 三輪 崇夫

茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株式会社日立製作所日立研究所内

(72)発明者 高橋 昭雄

茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株式会社日立製作所日立研究所内

(72)発明者 堀江 一之

東京都文京区本郷7-3-1

(72)発明者 山下 俊

東京都文京区本郷7-3-1